

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-270061

(43)Date of publication of application : 08.11.1988

---

(51)Int.Cl.

A61L 27/00  
A61C 8/00

---

(21)Application number : 62-106068

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 28.04.1987

(72)Inventor : KASUGA TOSHIHIRO

---

## (54) SURFACE MODIFICATION OF INORGANIC BIO-COMPATIBLE MATERIAL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance bio-compatibility, by treating an inorg. bio-compatible material containing CaO and P2O5 with an aqueous solution containing calcium or phosphoric acid to precipitate a calcium phosphate crystal on the surface of said material.

CONSTITUTION: An inorg. bio-compatible material containing CaO and P2O5 such as crystallized glass or composite crystallized glass is treated with an aqueous solution containing calcium or phosphoric acid at 10W200° C to precipitate a calcium phosphate crystal on the surface of said material. Since the calcium phosphate crystal necessary for chemically bonding to a bone can be precipitated on the entire surface of the inorg. bio-compatible material by this method, the bio-compatibility of the material for an artificial bone or dental root can be further enhanced.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Concise explanation of the relevance with respect to  
Japanese Laid-Open Patent Application No. 270061/1988

A. Relevance to the Above-identified Document

The following are passages related to all claims of the present invention.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See the attached English Abstract.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-270061

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)11月8日

A 61 L 27/00  
A 61 C 8/00

M-6779-4C  
Z-6859-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑬ 発明の名称 無機生体材料の表面改質方法

⑭ 特 願 昭62-106068

⑮ 出 願 昭62(1987)4月28日

⑯ 発 明 者 春日 敏 宏 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

⑰ 出 願 人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号

⑱ 代 理 人 弁理士 中村 静男

明 細 書

1. 発明の名称

無機生体材料の表面改質方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 少なくともCaOとP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有する無機生体材料をカルシウム及び／又はリン酸を含む10～200℃の水溶液中で処理することにより、その材料表面にリン酸カルシウム結晶を析出させることを特徴とする無機生体材料の表面改質方法。

(2) 無機生体材料が、重量百分率で

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| CaO                            | 12～56 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1～27  |
| SiO <sub>2</sub>               | 22～50 |
| MgO                            | 0～34  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0～25  |

の範囲で上記成分を含有し、CaO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量合計が90%以上である組成を有し、アパタイト結晶とウォラストナイト、ジオブサイド、フォルステライト、オケルマナイト及びアノルサイトから選

れるアルカリ土類ケイ酸塩結晶の一種または二種以上とが析出した生体用結晶化ガラス、若しくはこの結晶化ガラスにジルコニア、アルミナ及びジルコニア-アルミナセラミックスから選ばれる強化用セラミックスを体積百分率で5～50%分散させたセラミックス複合生体用結晶化ガラスである、特許請求の範囲の範囲第1項に記載の無機生体材料の表面改質方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、無機生体材料の表面改質方法に係り、特に人工骨、人工歯根などのインプラント材料として有用な無機生体材料の生体親和性をさらに向上させるための表面改質方法に関するものである。

〔従来の技術〕

骨と化学結合をつくる、いわゆるバイオアクティブセラミックスとしては、アパタイト焼結体やNa<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系結晶化ガラスが知られている。また、MgO-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>系結晶化ガ

ラスも知られている。この結晶化ガラスでは、アパタイト結晶とウォラストナイト結晶を含んでおり、アパタイト結晶が生体親和性に寄与し、ウォラストナイト結晶が機械的強度に寄与する。

ところで、これらのセラミックスの曲げ強度は、アパタイト焼結体で1000~1400 kg/cm<sup>2</sup>、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系結晶化ガラスで1000~1500 kg/cm<sup>2</sup>、 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスで1200~1400 kg/cm<sup>2</sup>程度である。さらに、ウォラストナイトを多量に析出させた $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系、あるいは $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-(\text{MgO}, \text{Y}_2\text{O}_3)$ 系結晶化ガラスは1700~2300 kg/cm<sup>2</sup>という高い曲げ強度を有している。しかし、この値は人工骨または人工歯根としては必ずしも十分に満足できるほどのものではなく、さらに高強度な材料が要望されている。そこで、さらに強度を向上させるためにこれらのバイオアクティブ結晶化ガラスとジルコニア、アルミナ、ジルコニア-アル

ミナ等の高強度セラミックス粉末との複合焼結体も知られている。これらの複合結晶化ガラスの曲げ強度は2500~3800 kg/cm<sup>2</sup>で、アルミナ焼結体に匹敵するものも得られている。

しかし、セラミックス複合結晶化ガラスでは、セラミックスが骨と直接結合することではなく、化学結合する機能を有する結晶化ガラスの含有量が単味の結晶化ガラス（ジルコニア、アルミナ、ジルコニア-アルミナセラミックスを複合化していない結晶化ガラス）に比べて少ない分、骨との接着機能が劣ることになり、その生体親和性を向上させることが望まれていた。

また単味の結晶化ガラスも組成によっては生体親和性が劣る場合もあり、このような場合にその生体親和性を向上させることも望まれていた。

従って、本発明の目的はこれらの結晶化ガラス及び複合結晶化ガラスのような無機生体材料の生体親和性を向上させることが可能な無機生体材料の表面改質方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、上記目的を達成させるためになされたものであり、少なくとも $\text{CaO}$ と $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有する無機生体材料をカルシウム及び／又はリン酸を含む10~200℃の水溶液中で処理することにより、その材料表面にリン酸カルシウム結晶を析出させることを特徴とする無機生体材料の表面改質方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の方法において、少なくとも $\text{CaO}$ と $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有する無機生体材料の表面改質に用いられる、カルシウム及び／又はリン酸を含む水溶液は水に可溶なカルシウム塩（例えば、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{COO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ca}[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2$ 等）及び／又はリン酸塩（例えば、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 等）を水に溶解させて得られる。

この溶液に上記の無機生体材料を浸漬して10~200℃に保持すると無機生体材料の表面にリン酸カルシウム結晶が生成する。処理温度・時間によって析出する結晶の大きさや量は変化する。10~50℃では、表面に生成されるリン酸カルシウム結晶は微細である。50~100℃では、リン酸カルシウム結晶はやや大きくなるが処理時間は比較的短くてよい。100℃以上になると水溶液が沸騰するので取扱いが難しくなるが、リン酸カルシウム結晶を生成させることは可能である。ただし、200℃以上になると表面でリン酸カルシウム結晶を形成する速度よりも無機生体材料からの溶出速度が大きくなるのでリン酸カルシウム結晶が得にくくなる。よって、処理温度は10~200℃に限定される。

処理時間は無機生体材料の種類により異なるが、短時間ではリン酸カルシウム結晶の析出が少なく、長時間すぎるとリン酸カルシウム結晶が成長して粗大化する。適当な大きさ（0.1~5μm）の結晶を得るという意味では、処理温度にもよるが

1～240時間程度の処理が好ましい。

得られるリン酸カルシウム結晶は水溶液のpHによって異なる。通常、pH4以下の溶液からはアルッシャイト( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )が生成し、pH4～5ではアルッシャイト、リン酸八カルシウム( $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、水酸アパタイト( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )のうちの1種又は2種以上が析出する。pH5以上の水溶液からは水酸アパタイトが生成する。水溶液中に炭酸が多く含まれると、得られる水酸アパタイト結晶中に炭酸根を含有する場合もある。生体材料として用いられる場合には、骨の無機質とはほぼ同一組成である水酸アパタイトが材料表面に析出したものが好ましいので、pH5以上の水溶液を用いることが好ましい。これらのpH調整には $\text{HCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等の酸又はアルカリ水溶液を用いてよい。

処理温度、処理時間は、無機生体材料の表面のX線回折・赤外反射スペクトル測定・ラマンスペクトル測定・走査型電子顕微鏡観察を行うことに

よって決定される。

無機生体材料の表面にリン酸カルシウム結晶が形成される理由は、この無機生体材料は少なくとも $\text{CaO}$ と $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有し、無機生体材料の表面から溶解したカルシウム及びリン酸イオンのうちの少なくとも1つが水溶液中に存在するリン酸又はカルシウムイオンと反応することによる。生体用結晶化ガラス若しくはセラミックス複合生体用結晶化ガラスは生体内で $\text{CaO}$ 及び $\text{P}_2\text{O}_5$ を溶出するので、本発明の方法を用いて表面改質を行うに適している。

本発明の方法において、無機生体材料として用いられる結晶化ガラスの好ましいものは、重量百分率で

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| $\text{CaO}$            | 12～56 |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | 1～27  |
| $\text{SiO}_2$          | 22～50 |
| $\text{MgO}$            | 0～34  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0～25  |

の範囲で上記成分を含有し、 $\text{CaO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有割合計が90%以上である組成を有し、アパタイト結晶とウォラストナイト、ジオブサイド、フォルステライト、オケルマナイト及びアノルサイト等のアルカリ土類ケイ酸塩結晶の一種または二種以上とを含有し、さらに場合によりβ-リン酸三カルシウム結晶[ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ]を含有する生体用結晶化ガラスである。

また本発明の方法において、無機生体材料として用いられるセラミックス複合結晶化ガラスの好ましいものは、前記の結晶化ガラスにジルコニア、アルミナ及びジルコニア-アルミナセラミックスから選ばれる強化用セラミックスを体積百分率で5～50%分散させたセラミックス複合生体用結晶化ガラスである。

以下、この生体用結晶化ガラス若しくはセラミックス複合生体用結晶化ガラスのマトリックスとなる結晶化ガラスの組成に関し、その量的限定理由を以下に述べる。

$\text{CaO}$ が12%未満では、ガラス粉末の焼結性

が極端に悪くなるため、高強度な結晶化ガラスを得ることができない。また $\text{CaO}$ が56%を超えるとガラスの失透傾向が著しくなる。従って、 $\text{CaO}$ の含量は12～56%に限定され、好ましくは23～50%である。 $\text{P}_2\text{O}_5$ が1%未満では、ガラスの失透傾向が著しく、27%以上ではウォラストナイト、ジオブサイド、フォルステライト、オケルマナイト、アノルサイト等のアルカリ土類ケイ酸塩結晶の析出量が少なくなるので、 $\text{P}_2\text{O}_5$ の含量は1～27%に限定され、好ましくは1～22%である。 $\text{SiO}_2$ が22%未満では、ガラス粉末の焼結性が悪くなり、かつアルカリ土類ケイ酸塩結晶析出量も少なくなる。また $\text{SiO}_2$ が50%を超えるとガラスが失透しやすくなる。従って、 $\text{SiO}_2$ 含量は22～50%に限定され、好ましくは25～50%である。 $\text{MgO}$ は必須成分ではないが、含む場合は34%より多いとアパタイト結晶の生成量が少なくなるので、34%以下に限定され、好ましくは15%以下である。同様に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ も必須成分では

ないが、含む場合は25%より多いとアパタイト結晶の生成量が少なくなるので、25%以下に限定され、好ましくは17%以下である。

さらに、上記した5成分に加えて、人体に有害ではない $K_2O$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SrO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $B_2O_3$ 、 $F_2$ 、 $Y_2O_3$ を10%の範囲内で一種または二種以上含有することができる。これらの任意成分の合計が10%より多いときには、アパタイト結晶及びアルカリ土類ケイ酸塩結晶の生成量が低下してしまう場合があるので、好ましくは10%以下とするのがよい。ただし、 $F_2$ は5%より多いとガラスが失透しやすくなり、また $Y_2O_3$ が5%より多いとアパタイト結晶及びアルカリ土類ケイ酸塩結晶の生成量が低下してしまうので、 $F_2$ 及び $Y_2O_3$ はそれぞれ5%以下に限定される。

上記の組成を有するガラス粉末を焼結・結晶化することによって生体用結晶化ガラスが得られ、また上記の組成を有するガラス粉末に強化用セラ

ミックスとしてジルコニア、アルミナ、ジルコニア-アルミナセラミックス等の粉末又はファイバを体積百分率で5~50%混合し、焼結・結晶化することによってセラミックス複合生体用結晶化ガラスが得られる。強化用セラミックスの混合割合を体積百分率で5~50%に限定した理由は、5%より少ないと複合化による機械的強度の向上をほとんど望めず、50%より多いと焼結性が悪くなり、機械的強度の向上を期待できないのに対し、5~50%であると、このような欠点がないからである。

これらの瓶壁生体材料は $CaO$ と $P_2O_5$ を含有しており、これらが水溶液中で僅かに溶出するので本発明の方法を用いて表面にリン酸カルシウム結晶を析出させることができる。処理時間・処理温度によっては、セラミックス複合結晶化ガラス表面のセラミックス部分をリン酸カルシウム結晶で完全に覆ってしまうことも可能である。

#### 〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に説明する。

#### 〔実施例1〕（表1のNo1~No32に対応）

酸化物、炭酸塩、リン酸塩、水和物、フッ化物などを原料に用いて、表1に示す組成に相当するガラスのバッチを調合し、これを白金ルツボに入れて1450~1550℃で2時間溶融した。次いで融液を水中に投入し、乾燥後、ボールミルに入れて20 $\mu$ m以下の粒度に粉砕した。このガラス粉末を1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形した。得られた成型体を電気炉に入れ、室温から1150℃まで3℃/分の昇温速度で加熱し、1150℃で2時間保持して成型体の焼結と結晶化を行った。この後、炉内で室温まで冷却し結晶化ガラスを得た。

次に、得られた結晶化ガラスから15×20×2mmの試験片を切出し、表面を1000番のアルミナ粉末で研磨したものを表1に示した条件で処理した。このようにして処理した材料の表面を走査電子顕微鏡観察したところ、密に生成物が見られた。この生成物は、X線回折とラマンスペクトルから表1に示した様なリン酸カルシウム結晶で

あることが判明した。この点を表1のNo2を例にして更に説明すると、第1図は表1のNo2の材料の表面処理前後のX線回折図を示すものであり、この図によれば、析出結晶相がアパタイトとジョブサイトである結晶化ガラスを本発明の方法で処理することにより、ジョブサイトのピークは確認できない程に小さくなり、逆にアパタイトのピークが大きくなっており、これは結晶化ガラス表面全体がアパタイトで覆われていることを示すものである。



表 1 (その1)

| No   |                               | 1                                    | 2                                    | 3   | 4   | 5   | 6   |
|--|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|---|---|---|
| 処<br>理<br>に<br>供<br>し<br>た<br>結<br>晶<br>化<br>ガ<br>ラ<br>ス | CaO                           | 44.7                                 | 36.3                                 | 28.8  | 24.6  | 26.1  | 18.6  |
|  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 16.3                                 | 18.3                                 | 14.1  | 18.0  | 23.0  | 18.2  |
|  | SiO <sub>2</sub>              | 34.2                                 | 35.4                                 | 34.1  | 28.7  | 29.8  | 37.2  |
|  | その他                           | MgO 4.6<br>F <sub>2</sub> 0.2        | MgO 11.5<br>F <sub>2</sub> 0.5       | MgO 11.5<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12.7<br>F <sub>2</sub> 0.8 | MgO 30.7  | MgO 18.6<br>F <sub>2</sub> 0.5<br>Li <sub>2</sub> O 2.0 | MgO 29.5<br>F <sub>2</sub> 0.5                        |
| 処<br>理<br>条<br>件   | 析出結晶相                         | アバタイト<br>ウェラストナイト<br>ジオブサイト          | アバタイト<br>ジオブサイト                      | アバタイト<br>アノルサイト<br>ジオブサイト<br>フォルステライト<br>β-リン酸三カルシウム                  | アバタイト<br>フォルステライト<br>ジオブサイト<br>β-リン酸三カルシウム  | アバタイト<br>オケルマナイト<br>ジオブサイト<br>β-リン酸三カルシウム               | アバタイト<br>ジオフリッド<br>フォルステライト                           |
|  | カルシウム及び/又はリン酸濃度 (%)           | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>5% | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>5% | CaCO <sub>3</sub><br>5%   | Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub><br>+ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>(合計) 5% | Ca(COO) <sub>2</sub><br>5%                              | CaO+CaF <sub>2</sub><br>+CaCl <sub>2</sub><br>(合計) 5% |
|  | pH                            | 7.2                                  | 8.7                                  | 4.5   | 7.5   | 3.8   | 4.2   |
|  | pH調整のための試薬                    | Ca(OH) <sub>2</sub>                  | NaOH                                 | HCl   | NH <sub>4</sub> OH  | HCl   | HCl   |
| 処理温度・時間  |                               | 37℃ 120hr                            | 37℃ 240hr                            | 80℃ 48hr  | 80℃ 48hr  | 80℃ 48hr  | 80℃ 48hr  |
| 表面生成物  |                               | 水酸アバタイト                              | 水酸アバタイト                              | ブルッシャイト<br>リン酸八カルシウム<br>水酸アバタイト                                       | 水酸アバタイト   | ブルッシャイト   | ブルッシャイト<br>リン酸八カルシウム                                  |

表 1 (その2)

| No   |                               | 7   | 8   | 9  | 10  | 11                                    | 12   |
|--|-------------------------------|---|---|--|---|---------------------------------------|--|
| 処<br>理<br>に<br>供<br>し<br>た<br>結<br>晶<br>化<br>ガ<br>ラ<br>ス | CaO                           | 47.4  | 47.4  | 48.3                                       | 47.9  | 48.3                                  | 48.3   |
|  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 6.2   | 6.2   | 6.3  | 6.3   | 6.3                                   | 6.3  |
|  | SiO <sub>2</sub>              | 42.2  | 42.2  | 43.2                                       | 42.6  | 43.2                                  | 43.2   |
|  | その他                           | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0<br>ZrO <sub>2</sub> 2.0<br>F <sub>2</sub> 0.2 | MgO 2.0<br>Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2.0<br>F <sub>2</sub> 0.2 | F <sub>2</sub> 0.2<br>TiO <sub>2</sub> 2.0 | F <sub>2</sub> 0.2<br>K <sub>2</sub> O 3.0                        | F <sub>2</sub> 0.2<br>SrO 2.0         | F <sub>2</sub> 0.2<br>Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2.0 |
| 処<br>理<br>条<br>件   | 析出結晶相                         | アバタイト<br>ウェラストナイト   | アバタイト<br>ウェラストナイト   | アバタイト<br>ウェラストナイト                          | アバタイト<br>ウェラストナイト   | アバタイト<br>ウェラストナイト                     | アバタイト<br>ウェラストナイト  |
|  | カルシウム及び/又はリン酸濃度 (%)           | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>20%   | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>20%                               | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>20%      | CaCl <sub>2</sub><br>+KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>(合計) 10% | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>20% | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>20%                    |
|  | pH                            | 7.4   | 7.4   | 7.4  | 7.6   | 7.2                                   | 7.2  |
|  | pH調整のための試薬                    | NH <sub>4</sub> OH  | NH <sub>4</sub> OH  | NH <sub>4</sub> OH                         | NH <sub>4</sub> OH  | NH <sub>4</sub> OH                    | NH <sub>4</sub> OH                                       |
| 処理温度・時間  |                               | 95℃ 48hr  | 95℃ 48hr  | 95℃ 48hr                                   | 95℃ 48hr  | 95℃ 48hr                              | 95℃ 48hr   |
| 表面生成物  |                               | 水酸アバタイト   | 水酸アバタイト   | 水酸アバタイト                                    | 水酸アバタイト   | 水酸アバタイト                               | 水酸アバタイト  |

表 1 (その3)

| No.   | 13  | 14   | 15  | 16   | 17   | 18   |
|---|---|--|---|--|--|--|
| 処<br>理<br>に<br>供<br>し<br>た<br>成<br>分<br>(wt%) | CaO 48.3<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 6.3<br>SiO <sub>2</sub> 43.2<br>その他 F <sub>2</sub> 0.2<br>Na <sub>2</sub> O 2.0   | 48.3<br>6.3<br>43.2<br>F <sub>2</sub> 0.2<br>B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0 | 23.2<br>27.0<br>49.8  | 49.2<br>1.0<br>49.8  | 47.5<br>14.0<br>38.5   | 55.6<br>22.0<br>22.4   |
| 結<br>晶<br>化<br>ガ<br>ラ<br>ス                    | 析出結晶相<br>アバタイト<br>ウォラストナイト  | アバタイト<br>ウォラストナイト  | アバタイト<br>ウォラストナイト<br>β-リン酸三カルシウム  | アバタイト<br>ウォラストナイト  | アバタイト<br>ウォラストナイト  | アバタイト<br>ウォラストナイト  |
| 処<br>理<br>条<br>件                              | カルシウム及び/又はリン酸源<br>溶液濃度 (%) Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (合計) 10%<br>pH 8.0<br>pH調整のための試薬 NH <sub>4</sub> OH<br>処理温度・時間 95℃ 48hr | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 20%<br>7.8<br>NH <sub>4</sub> OH<br>95℃ 48hr    | Ca[CH <sub>2</sub> CH(OH)COO] <sub>2</sub> 20%<br>8.2<br>NaOH<br>95℃ 48hr | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 20%<br>8.0<br>なし<br>120℃ 24hr | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 20%<br>7.4<br>なし<br>120℃ 24hr | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 20%<br>7.4<br>なし<br>120℃ 24hr |
| 表<br>面<br>生<br>成<br>物                         | 水酸アバタイト   | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト   | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト  |

表 1 (その4)

| No.   | 19   | 20  | 21   | 22  | 23   |
|---|--|---|--|---|--|
| 処<br>理<br>に<br>供<br>し<br>た<br>成<br>分<br>(wt%) | CaO 49.3<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 6.5<br>SiO <sub>2</sub> 44.0<br>その他 F <sub>2</sub> 0.2                               | 47.8<br>6.5<br>44.0<br>MgO 1.5<br>F <sub>2</sub> 0.5                          | 12.0<br>15.5<br>47.7<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24.8  | 45.0<br>6.0<br>39.0<br>K <sub>2</sub> O 9.5<br>F <sub>2</sub> 0.5 | 45.0<br>6.0<br>39.0<br>Li <sub>2</sub> O 9.5<br>F <sub>2</sub> 0.5           |
| 結<br>晶<br>化<br>ガ<br>ラ<br>ス                    | 析出結晶相<br>アバタイト<br>ウォラストナイト   | アバタイト<br>ウォラストナイト   | アバタイト<br>アノルサイト<br>β-リン酸三カルシウム   | アバタイト<br>ウォラストナイト<br>β-リン酸三カルシウム                                  | アバタイト<br>ウォラストナイト<br>β-リン酸三カルシウム   |
| 処<br>理<br>条<br>件                              | カルシウム及び/又はリン酸源<br>溶液濃度 (%) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 20%<br>pH 7.4<br>pH調整のための試薬 なし<br>処理温度・時間 200℃ 1hr | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 5%<br>7.3<br>なし<br>50℃ 120hr | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (合計) 5%<br>8.2<br>なし<br>100℃ 48hr | K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 5%<br>8.0<br>なし<br>100℃ 48hr      | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 5%<br>7.6<br>なし<br>95℃ 48hr |
| 表<br>面<br>生<br>成<br>物                         | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト   | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト   | 水酸アバタイト  |

表 1 (その5)

| 処<br>理<br>に<br>供<br>した<br>結<br>晶<br>化<br>ガ<br>ラ<br>ス | No.                           | 24                               | 25   | 26   | 27   | 28   |
|--|-------------------------------|----------------------------------|--|--|--|--|
|  | CaO                           | 45.0                             | 45.0   | 45.0   | 45.0   | 45.0   |
|  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 6.0                              | 6.0  | 6.0  | 6.0  | 6.0  |
|  | SiO <sub>2</sub>              | 39.0                             | 39.0   | 39.0   | 39.0   | 39.0   |
|  | その他                           | Na <sub>2</sub> O 9.5            | TiO <sub>2</sub> 9.5                             | ZrO <sub>2</sub> 9.5                             | SrO 9.5  | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 9.5               |
|  | 成<br>(wt%)                    | F <sub>2</sub> 0.5               | F <sub>2</sub> 0.5                               | F <sub>2</sub> 0.5                               | F <sub>2</sub> 0.5                               | F <sub>2</sub> 0.5                               |
|  | 析出結晶相                         | アバタイト<br>ウォラストナイト<br>β-リン酸三カルシウム | アバタイト<br>ウォラストナイト<br>β-リン酸三カルシウム                 | アバタイト<br>ウォラストナイト<br>β-リン酸三カルシウム                 | アバタイト<br>ウォラストナイト<br>β-リン酸三カルシウム                 | アバタイト<br>ウォラストナイト<br>β-リン酸三カルシウム                 |
| 処<br>理<br>条<br>件                                     | カルシウム及び/又はリン酸源                | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> |
|  | 溶液濃度(%)                       | 5%                               | 5%   | 5%   | 5%   | 5%   |
|  | pH                            | 7.5                              | 7.5  | 7.5  | 7.2  | 7.5  |
|  | pH調整のための試薬                    | なし                               | なし   | なし   | なし   | なし   |
|  | 処理温度・時間                       | 95℃ 48hr                         | 95℃ 48hr   | 95℃ 48hr   | 95℃ 48hr   | 95℃ 48hr   |
|  | 表面生成物                         | 水酸アバタイト                          | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト  |

表 1 (その6)

| 処<br>理<br>に<br>供<br>した<br>結<br>晶<br>化<br>ガ<br>ラ<br>ス | No.                           | 29   | 30   | 31   | 32  |
|--|-------------------------------|--|--|--|---|
|  | CaO                           | 45.0   | 45.0   | 45.0   | 45.0  |
|  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 6.0  | 6.0  | 6.0  | 6.0   |
|  | SiO <sub>2</sub>              | 39.0   | 39.0   | 44.5   | 44.0  |
|  | その他                           | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 9.5               | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 9.5                              | F <sub>2</sub> 4.5                             | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0               |
|  | 成<br>(wt%)                    | F <sub>2</sub> 0.5                               | F <sub>2</sub> 0.5   |  |   |
|  | 析出結晶相                         | アバタイト<br>ウォラストナイト<br>β-リン酸三カルシウム                 | アバタイト<br>ウォラストナイト<br>β-リン酸三カルシウム                               | アバタイト<br>ウォラストナイト<br>β-リン酸三カルシウム               | アバタイト<br>ウォラストナイト<br>β-リン酸三カルシウム                |
| 処<br>理<br>条<br>件                                     | カルシウム及び/又はリン酸源                | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |
|  | 溶液濃度(%)                       | 5%   | 5%   | 5%   | 5%  |
|  | pH                            | 7.4  | 7.4  | 7.4  | 7.6   |
|  | pH調整のための試薬                    | なし   | なし   | なし   | なし  |
|  | 処理温度・時間                       | 95℃ 48hr   | 95℃ 48hr   | 95℃ 48hr                                       | 95℃ 48hr  |
|  | 表面生成物                         | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト   |

〔実施例2〕（表2のNo1～No21に対応）

酸化物、炭酸塩、リン酸塩、水和物、フッ化物などを原料に用いて、表2に示す組成に相当するガラスのバッチを調合し、これを白金ルツボに入れて1450～1550℃で2時間溶融した。次いで融液を水中に投入し、乾燥後、ボールミルに入れて20μm以下の粒度に粉碎した。次に、このガラス粉末に、市販のジルコニア粉末、ジルコニアファイバ、アルミナ粉末、アルミナファイバ、あるいは正方晶ジルコニアとα-アルミナとを混合後、焼成して得られたジルコニア-アルミナ系セラミックス粉末を表2に示す配合量で添加し、ボールミルを用いて数時間攪拌混合し、乾燥した。得られた混合物を黒鉛型に入れ、300kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけながら、室温から1150℃まで一定の昇温速度3℃/minで加熱し、1150℃で2時間保持して成型体の焼結と結晶化を行った。しかる後、炉内で室温まで冷却し、セラミックスとの複合結晶化ガラスを得た。

次に、得られたセラミックス複合結晶化ガラス

から15×20×2mmの試験片を切出し、表面を1000番のアルミナ粉末で研磨したものを表2に示した条件で処理した。このようにして処理した材料の表面を走査電子顕微鏡観察したところ、マトリックスの結晶化ガラス表面だけでなくセラミックス表面にも生成物が見られ、セラミックス複合結晶化ガラスの表面は完全にこの生成物で覆われていた。この生成物は、X線回折とラマンスペクトルから表2に示した様なリン酸カルシウム結晶であることが判明した。この点を表2のNo9を例にして更に説明すると、第2図は表2のNo9の材料の表面処理前後のX線回折図を示すものであり、この図によれば、析出結晶相がアバタイトとウォラストナイトである結晶化ガラスに、強化用セラミックスとしてジルコニア-アルミナ粉末を分散させた複合結晶化ガラスを本発明の方法で処理することにより、ウォラストナイト、ジルコニア、アルミナのピークが小さくなり、逆にアバタイトのピークが大きくなっており、これはアバタイトが複合結晶化ガラス表面全体に析出してい

ることを示すものである。

曲げ強度は表2中のNo2の材料の場合、処理前3,000kg/cm<sup>2</sup>、処理後3,200kg/cm<sup>2</sup>、No3の材料の場合、処理前3,000kg/cm<sup>2</sup>、処理後3,000kg/cm<sup>2</sup>、No7の材料の場合、処理前3,300kg/cm<sup>2</sup>、処理後3,100kg/cm<sup>2</sup>、No9の材料の場合、処理前3,800kg/cm<sup>2</sup>、処理後3,800kg/cm<sup>2</sup>、No10の材料の場合、処理前3,100kg/cm<sup>2</sup>、処理後3,000kg/cm<sup>2</sup>であり、曲げ強度が処理後に大きく低下することではなく、逆に処理後に増大する場合も認められた。表2中のその他の材料も同様に処理後に曲げ強度が大きく低下することはなかった。

表 2 (その1)

| No.                      |                              |                                     | 1   | 2  | 3  | 4  | 5   | 6   |
|--------------------------|------------------------------|-------------------------------------|---|--|--|--|---|---|
| 処理に供した複合セラミックスの強化用セラミックス | マトリックス                       | CaO                                 | 12.0  | 47.8   | 38.3   | 40.0   | 24.8  | 47.8  |
|                          |                              | 組 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>     | 15.5  | 6.5  | 18.3   | 15.5   | 18.0  | 6.5   |
|                          | リ SIO <sub>2</sub>           | 47.7                                | 44.0  | 35.4   | 28.0   | 28.7   | 44.0  |   |
|                          | 結晶成分 その他 (wt%)               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24.8 | MgO 1.5<br>F <sub>2</sub> 0.2   | MgO 11.5<br>F <sub>2</sub> 0.5                       | MgO 12.0<br>F <sub>2</sub> 0.5<br>ZrO <sub>2</sub> 4.0 | MgO 30.7   | MgO 1.5<br>F <sub>2</sub> 0.2   |   |
|                          | 新出結晶相                        | アバタイト<br>アノルサイト<br>β-リン酸三カルシウム      | アバタイト<br>ウーラストナイト   | アバタイト<br>ジオブサイト                                      | アバタイト<br>ジオブサイト<br>オケルマナイト<br>フェルステライト                 | アバタイト<br>フェルステライト<br>ジオブサイト<br>β-リン酸三カルシウム           | アバタイト<br>ウーラストナイト   |   |
| 強化用セラミックス                | セラミックスの種類<br>配合値 (vol %) 20% | ジルコニア粉末                             | ジルコニア粉末   | ジルコニア粉末  | ジルコニア粉末  | ジルコニア粉末  | ジルコニアファイバ   |   |
| 処理条件                     | カルシウム及び/又はリン酸源<br>溶液濃度 (%)   |                                     | Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>(合計) 10% | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 20% | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 20%   | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 20% | Ca (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>(合計) 5% | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 5% |
|                          | pH                           |                                     | 8.0   | 8.0  | 8.0  | 7.3  | 7.5   | 7.3   |
|                          | pH調整のための試薬                   |                                     | NH <sub>4</sub> OH  | なし   | なし   | なし   | NH <sub>4</sub> OH  | なし  |
|                          | 処理温度 (°C)                    |                                     | 90  | 90   | 90   | 90   | 80  | 95  |
|                          | 処理時間 (hr)                    |                                     | 48  | 48   | 48   | 48   | 48  | 48  |
|                          | 表面生成物                        |                                     | 水酸アバタイト   | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト   | 水酸アバタイト   |

表 2 (その2)

| No.            |                |                               | 7  | 8   | 9   | 10  | 11   |
|----------------|----------------|-------------------------------|--|---|---|---|--|
| 処理に供した複合セラミックス | マトリックス         | CaO                           | 47.8   | 47.8  | 47.8  | 47.8  | 47.8   |
|                |                | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 6.5  | 6.5   | 6.5   | 6.5   | 6.5  |
|                |                | SiO <sub>2</sub>              | 44.0   | 44.0  | 44.0  | 44.0  | 44.0   |
|                | 結晶化            | 成 その他                         | MgO 1.5<br>F <sub>2</sub> 0.2                    | MgO 1.5<br>F <sub>2</sub> 0.2   | MgO 1.5<br>F <sub>2</sub> 0.2   | MgO 12.0<br>F <sub>2</sub> 0.5  | MgO 1.5<br>F <sub>2</sub> 0.2                    |
|                |                | (wt%)                         |  |   |   |   |  |
|                |                | 析出結晶相                         | アバタイト<br>ウーラストナイト                                | アバタイト<br>ウーラストナイト   | アバタイト<br>ウーラストナイト   | アバタイト<br>ウーラストナイト   | アバタイト<br>ウーラストナイト                                |
| 強化用セラミックス      | セラミックスの種類      | アルミナ粉末                        | アルミナファイバ   | ジルコニア-アルミナ粉末<br>(ZrO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>=80:20 wt%) | ジルコニア-アルミナ粉末<br>(ZrO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>=60:40 wt%) | ジルコニア-アルミナ粉末<br>(ZrO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>=20:80 wt%) |  |
|                | 配合量 (vol %)    | 20%                           | 20%  | 20%   | 20%   | 20%   |  |
| 処理条件           | カルシウム及び/又はリン酸源 |                               | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>                                  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>                                  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>                                  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> |
|                | 溶液濃度 (%)       |                               | 5%   | 5%  | 5%  | 5%  | 5%   |
|                | pH             |                               | 7.3  | 7.3   | 7.3   | 7.3   | 7.3  |
|                | pH調整のための試薬     |                               | なし   | なし  | なし  | なし  | なし   |
|                | 処理温度 (℃)       |                               | 95   | 95  | 95  | 95  | 95   |
|                | 処理時間 (hr)      |                               | 48   | 48  | 48  | 48  | 48   |
| 表面生成物          |                |                               | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト   | 水酸アバタイト   | 水酸アバタイト   | 水酸アバタイト  |

表2 (その3)

| No  |                | 12  | 13   | 14   | 15   | 16   |
|---|----------------|---|--|--|--|--|
| 処<br>理<br>に<br>供<br>し<br>た<br>複<br>合<br>セラミックス<br>の<br>結<br>晶<br>化<br>カ<br>ス<br>ス | マトリックス         | CaO 47.8<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 6.5<br>SiO <sub>2</sub> 44.0<br>成 その他 MgO 1.5<br>F <sub>2</sub> 0.2 | 47.8<br>6.5<br>44.0<br>MgO 1.5<br>F <sub>2</sub> 0.2 | 26.1<br>23.0<br>29.8<br>MgO 18.8<br>F <sub>2</sub> 0.5 | 16.6<br>18.2<br>37.2<br>MgO 29.5<br>F <sub>2</sub> 0.5 | 47.8<br>6.5<br>44.0<br>MgO 1.5<br>F <sub>2</sub> 0.2 |
|   | 析出結晶相          | アバタイト<br>ウォラストナイト   | アバタイト<br>ウォラストナイト                                    | アバタイト<br>オケルマナイト<br>ジオブサイド<br>β-リン酸三カルシウム              | アバタイト<br>ジオブサイド<br>ウォラストナイト                            | アバタイト<br>ウォラストナイト                                    |
|   | 強化用セラミックスの種類   | ジルコニア粉末   | ジルコニア粉末  | ジルコニア粉末  | ジルコニア粉末  | ジルコニア粉末  |
|   | 配合量 (vol %)    | 35%   | 50%  | 20%  | 20%  | 20%  |
| 処<br>理<br>条<br>件  | カルシウム及び/又はリン酸類 | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>     | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                      | CaCl <sub>2</sub>                                      | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>     |
|   | 溶液濃度 (%)       | 5%  | 5%   | 5%   | 5%   | 5%   |
|   | pH             | 7.3   | 7.3  | 3.7  | 4.2  | 7.3  |
|   | 調整剤のための試薬      | なし  | なし   | HCl  | HCl  | なし   |
|   | 処理温度 (°C)      | 95  | 95   | 80   | 80   | 37   |
| 処理時間 (hr)   |                | 48  | 48   | 48   | 48   | 240  |
| 表面生成物   |                | 水酸アバタイト   | 水酸アバタイト  | フルッシャイト  | フルッシャイト<br>リン酸八カルシウム                                   | 水酸アバタイト  |

表2 (その4)

| No  |                | 17  | 18   | 19   | 20   | 21   |
|---|----------------|---|--|--|--|--|
| 処<br>理<br>に<br>供<br>し<br>た<br>複<br>合<br>セラミックス<br>の<br>結<br>晶<br>化<br>カ<br>ス<br>ス | マトリックス         | CaO 47.8<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 6.5<br>SiO <sub>2</sub> 44.0<br>成 その他 MgO 1.5<br>F <sub>2</sub> 0.2 | 47.8<br>6.5<br>44.0<br>MgO 1.5<br>F <sub>2</sub> 0.2 | 47.7<br>6.5<br>44.0<br>MgO 1.5<br>F <sub>2</sub> 0.3 | 36.3<br>18.3<br>35.4<br>MgO 11.5<br>F <sub>2</sub> 0.5 | 47.7<br>6.5<br>44.0<br>MgO 1.5<br>F <sub>2</sub> 0.3                             |
|   | 析出結晶相          | アバタイト<br>ウォラストナイト   | アバタイト<br>ウォラストナイト                                    | アバタイト<br>ウォラストナイト                                    | アバタイト<br>ジオブサイド  | アバタイト<br>ウォラストナイト  |
|   | 強化用セラミックスの種類   | ジルコニア粉末   | ジルコニア粉末  | ジルコニア粉末  | ジルコニア粉末  | ジルコニア-アルミナ粉末<br>(ZrO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 60 : 40wt%) |
|   | 配合量 (vol %)    | 20%   | 20%  | 5%   | 10%  | 40%  |
| 処<br>理<br>条<br>件  | カルシウム及び/又はリン酸類 | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>     | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                       | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                         | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>                                 |
|   | 溶液濃度 (%)       | 5%  | 5%   | 5%   | 5%   | 5%   |
|   | pH             | 7.3   | 7.3  | 7.5  | 7.6  | 7.3  |
|   | 調整剤のための試薬      | なし  | なし   | NaOH   | NaOH   | なし   |
|   | 処理温度 (°C)      | 150   | 200  | 90   | 90   | 90   |
| 処理時間 (hr)   |                | 5   | 1  | 48   | 48   | 48   |
| 表面生成物   |                | 水酸アバタイト   | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト  | 水酸アバタイト  |

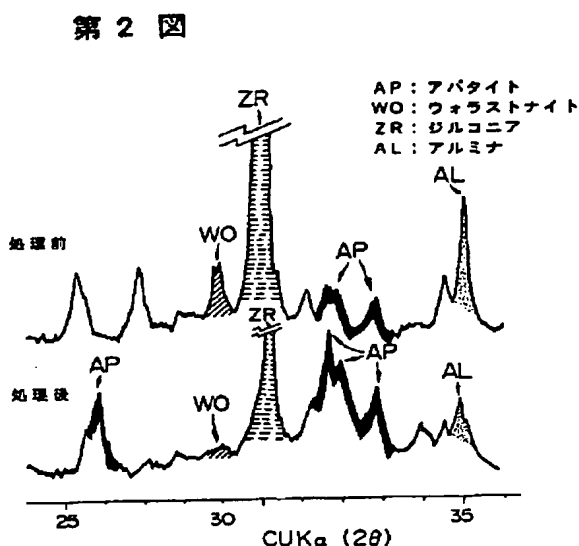
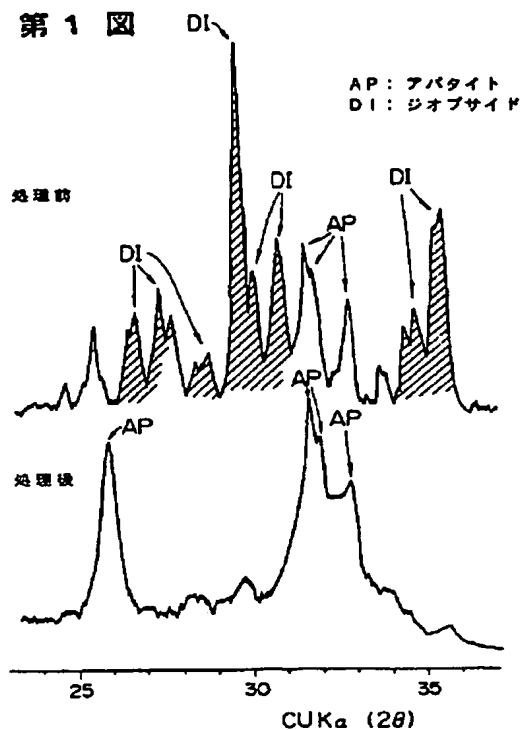
【発明の効果】

本発明の無機生体材料の表面改質方法は得と化学的に結合するのに必要なリン酸カルシウム結晶を無機生体材料の表面全体に析出させることができるので、人工骨用及び人工歯根用材料の生体親和性をさらに向上させることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、結晶化ガラスの表面処理前後のX線回折図、第2図は複合結晶化ガラスの表面処理前後のX線回折図である。

特許出願人 ホーヤ株式会社  
代理人 弁理士 中村 静 男



手続補正書（自発）

昭和62年12月21日

特許庁長官 小川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第106068号

2. 発明の名称

無機生体材料の表面改質方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ホーヤ株式会社

4. 代 理 人

住 所 〒104 東京都中央区新川2丁目10番6号  
カヤマビル 802号  
(電話 03-552-7448)

氏 名 弁理士(8085) 中村 静 男

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

特開昭63-270061(12)

手続補正書(自発)

昭和63年5月14日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許第106068号

2. 発明の名称

無機生体材料の表面改質方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ホーヤ株式会社

4. 代理人

住所 千104 東京都中央区新川2丁目10番6号

カヤマビル 802号

(電話 03-552-7448)

氏名 弁護士(8085) 中村 静男

5. 補正の対象

図面

6. 補正の内容

(1) 第1図及び第2図を別紙図面に朱記した通りに訂正する(並行補正用図面を添付する)。

63.5.16

